

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ИЗОТОПОВ В ГАЛЛАМНО-ОБМЕННЫХ СИСТЕМАХ

Родионов А.В.¹, Видяев Д.Г.¹, Лемякин А.Э.²

Научный руководитель: Видяев Д.Г., д.т.н., доцент

¹Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²ПАО «НЗХК», 630110, Россия, г. Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого, 94

E-mail: vidyaevdg@tpu.ru

Современные технологии требуют использования особо чистых материалов. Одной из наиболее сложных задач является получение чистых щелочных металлов. Для их разделения и очистки нами предложено использовать галламно-обменный метод, основанный на реакции химического обмена между галламой (соединение галлия со щелочным металлом) и раствором щелочи [1].

Наиболее важной характеристикой эффективности какого-либо метода разделения служит коэффициент разделения α . При разделении лития, натрия и калия в системе галлама – водный раствор электролита, на границе раздела фаз протекает обменная реакция типа



Значение равновесного коэффициента разделения или константы равновесия K данной реакции при постоянном давлении и температуре согласно [2] определяется из выражения:

$$\alpha = K = \exp[\Delta EF/(RT)] \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея; T – абсолютная температура; ΔE – разность равновесных потенциалов галлам металлов, участвующих в обмене.

Коэффициент разделения изотопов i -го элемента согласно [3] можно найти из выражения:

$$\ln \alpha_i = - \left(\frac{d \ln K}{dr_i} \right)_{r_i} \cdot \Delta r_i$$

где r_i – кристаллохимический радиус иона; Δr_i – разность кристаллохимических радиусов.

При этом для расчета значения логарифма термодинамической постоянной применима формула:

$$\ln K_{\text{Na}}^i = \frac{F (E_{\text{Me}_i}^{\circ} - E_{\text{Na}}^{\circ}) - (\Delta \bar{G}_{\text{Me}_i(\text{Ga})}^{\circ} - \Delta \bar{G}_{\text{Na}(\text{Ga})}^{\circ})}{RT}$$

где $E_{\text{Me}_i}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал i -го элемента; $\Delta \bar{G}_{\text{Me}_i(\text{Ga})}^{\circ}$ – стандартная парциальная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) растворения i -го элемента в галлии, причем стандартная энергия Гиббса связана со стандартной эдс (E^0) элемента, как $\Delta G^0 = -E^0 F$.

Таким образом, значения равновесных потенциалов или энергии Гиббса галлам разделяемых элементов позволяют оценить коэффициент их разделения, и чем больше разница потенциалов рассматриваемых элементов, тем больше и коэффициент разделения. Поэтому задачей настоящей работы было проведение теоретических расчетов значений изобарно-изотермического потенциала галлам лития, натрия и калия на основе имеющихся литературных данных.

Величины изобарно-изотермического потенциала галлам щелочных металлов были определены нами из значений парциальной молярной энергии Гиббса щелочных металлов в галламе, найденных в литературе и экстраполированных на бесконечно разбавленные растворы.

Установлено, что величина потенциала для металлов в галламе в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Na}$ возрастает с – 44,25 до – 26,60 кДж/моль. Кроме того, так как полученные нами значения энергии Гиббса для натрия и калия в галламе отрицательнее, чем для лития, то натрий и калий при обмене с литием должны концентрироваться преимущественно в фазе галламы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Разделение щелочных металлов // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, вып. 6. – С. 888-891.
2. Практикум по физической химии: Учебное пособие/Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
3. Князев Д.А. Расчет коэффициентов разделения изотопов при амальгамном обмене // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39, № 1. – С. 40–43.